

⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 39 271 A 1**

⑰ Aktenzeichen: 197 39 271.7
⑳ Anmeldetag: 8. 9. 97
㉓ Offenlegungstag: 11. 3. 99

⑤① Int. Cl.⁶:
C 10 L 1/18
C 10 L 1/22
C 10 M 161/00
C 10 M 145/08
C 10 M 129/02
// C07D 493/10,
325/00, C08F 210/02,
218/04

DE 197 39 271 A 1

⑦① Anmelder:
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Krull, Matthias, Dr., 46147 Oberhausen, DE;
Reimann, Werner, Dr., 65929 Frankfurt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Additiv zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Additiv zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten, enthaltend eine Mischung aus mindestens einem Ethylen/Vinylester-Co- oder Terpolymeren und mindestens einem Paraffindispersgator, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Mischung Ether und/oder Ester als Lösevermittler enthält, wobei

a) die Ether der Formel 1 entsprechen



worin R für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen und R' für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht,

b) die Ester sich von ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen (Säurerest) und von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen (Alkoholrest) ableiten, oder

c) die Ether und/oder Ester cyclisch sind, wobei die Ringgröße von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen beträgt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten, dadurch gekennzeichnet, daß man ihnen das erfindungsgemäße Additiv zusetzt.

DE 197 39 271 A 1

Die Erfindung betrifft ein Additiv zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten, enthaltend Fließverbesserer auf der Basis von Ethylen-Vinylester-Co- und -Terpolymeren, polaren Stickstoffverbindungen sowie Ethern und/oder Estern als Lösevermittler.

Rohöle und durch Destillation von Rohölen gewonnene Mitteldestillate wie Gasöl, Dieselöl oder Heizöl enthalten je nach Herkunft der Rohöle unterschiedliche Mengen an n-Paraffinen, die bei Erniedrigung der Temperatur als plättchenförmige Kristalle auskristallisieren und teilweise unter Einschluß von Öl agglomerieren. Durch diese Kristallisation und Agglomeration kommt es zu einer Verschlechterung der Fließeigenschaften der Öle bzw. Destillate, wodurch bei Gewinnung, Transport, Lagerung und/oder Einsatz der Mineralöle und Mineralöldestillate Störungen auftreten können. Beim Transport von Mineralölen durch Rohrleitungen kann das Kristallisationsphänomen vor allem im Winter zu Ablagerungen an den Rohrwänden, in Einzelfällen, z. B. bei Stillstand einer Pipeline, sogar zu deren völliger Verstopfung führen. Bei der Lagerung und Weiterverarbeitung der Mineralöle kann es ferner im Winter erforderlich sein, die Mineralöle in beheizten Tanks zu lagern. Bei Mineralöldestillaten kommt es als Folge der Kristallisation gegebenenfalls zu Verstopfungen der Filter in Dieselmotoren und Feuerungsanlagen, wodurch eine sichere Dosierung der Brennstoffe verhindert wird und unter Umständen eine völlige Unterbrechung der Kraftstoff- bzw. Heizmittelfuhr eintritt.

Neben den klassischen Methoden zur Beseitigung der auskristallisierten Paraffine (thermisch, mechanisch oder mit Lösungsmitteln), die sich lediglich auf die Entfernung der bereits gebildeten Ausfällungen beziehen, wurden in den letzten Jahren chemische Additive (sogenannte Fließverbesserer) entwickelt. Diese bewirken durch physikalisches Zusammenwirken mit den ausfallenden Paraffinkristallen, daß deren Form, Größe und Adhäsionseigenschaften modifiziert werden. Die Additive wirken dabei als zusätzliche Kristallkeime und kristallisieren teilweise mit den Paraffinen aus, wodurch eine größere Anzahl kleinerer Paraffinkristalle mit veränderter Kristallform entsteht. Die modifizierten Paraffinkristalle neigen weniger zur Agglomeration, so daß sich die mit diesen Additiven versetzten Öle noch bei Temperaturen pumpen bzw. verarbeiten lassen, die oft mehr als 20° tiefer liegen als bei nichtadditivierten Ölen.

Typische Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestillate sind Co- und Terpolymere des Ethylens mit Carbonsäureestern des Vinylalkohols.

Eine weitere Aufgabe von Fließverbessereradditiven ist die Dispergierung der ausgefallenen Paraffinkristalle, d. h. die Verzögerung bzw. Verhinderung der Sedimentation der Paraffinkristalle und damit der Bildung einer paraffinreichen Schicht am Boden von Lagerbehältern.

Im Stand der Technik sind unter anderem polare Stickstoffverbindungen als Paraffindispersatoren bekannt, die im allgemeinen zusammen mit Co- oder Terpolymeren aus Ethylen und Vinylestern zum Additivieren von Mineralölen und Mineralöldestillaten verwendet werden können.

Die in vielen Fällen gewünschte Verwendung von Konzentraten aus polaren Stickstoffverbindungen als Paraffindispersatoren zusammen mit Co- und Terpolymeren aus Ethylen und Vinylestern stößt jedoch auf technische Schwierigkeiten, da diese Substanzen nur sehr schlecht ineinander löslich sind. Im Stand der Technik werden daher verschiedene Lösevermittler vorgeschlagen, deren Wirkung jedoch vielfach unbefriedigend ist.

DE-A-40 19 623 offenbart Kristallisationsinhibitoren für Paraffine in Erdölfraktionen, die aus Fettaminen und Lösungen von Benzoe- oder Ameisensäure in Methanol, Ethanol, Cyclohexanol oder Isopropanol bestehen.

EP-A-0 104 015 offenbart die Verwendung schwacher organischer Säuren, insbesondere aromatischer Säuren wie Benzoesäure, Alkylphenole und Alkarylsulfonsäuren zur Verbesserung der Löslichkeit von Stickstoffverbindungen in Ölen.

US-4 210 424 offenbart die Verwendung von Polymeren, die von Carbonsäureestern abgeleitet sind und Alkylseitenketten von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen tragen, und/oder von C₈-C₁₈-Alkanolen als Lösevermittler in Zusammensetzungen aus Ethylencopolymeren, Paraffinwachsen und Stickstoffverbindungen.

EP-A-0 733 694 offenbart Lösemittelgemische aus aliphatischer oder alicyclischen Alkoholen mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen und aromatischen Kohlenwasserstoffen im Verhältnis 10 : 1 bis 1 : 2. Die Lösemittel werden verwendet, um zusammen mit öllöslichen Additiven, die NR-Gruppen enthalten, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest von 8 bis 40 Kohlenstoffatomen steht, eine homogene Mischung zu bilden.

Die Aufgabe bestand somit darin, effizientere Lösevermittler zwischen den polaren Stickstoffverbindungen und den Ethylen/Vinylester-Co- und Terpolymeren zu finden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Ether und Ester sowie deren Mischungen ausgezeichnete Lösevermittler für diese Fließverbessererzusammensetzungen sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Additiv zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten, enthaltend eine Mischung aus mindestens einem Ethylen/Vinylester-Co- oder Terpolymeren und mindestens einem Paraffindispersator, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Mischung Ether und/oder Ester als Lösevermittler enthält, wobei

a) die Ether der Formel 1 entsprechen

$$R-O-R' \quad (1),$$

worin R für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen und R' für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht,

b) die Ester sich von ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen (Säurerest) und von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen (Alkoholrest) ableiten, oder

c) die Ether und/oder Ester cyclisch sind, wobei die Ringgröße von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen beträgt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mi-